



ÚŘAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVEDČENÍU

230312

(11)

(B1)

(22) Prihlášené 22 01 82
(21) (PV 453-82)

(40) Zverejnené 27 05 83

(45) Vydané 15 10 86

(51) Int. Cl.³
C 08 K 5/34

(75)
Autor vynálezu

ZEMAN SVATOPLUK ing., MICHALOVCE, DIMUN MILAN ing., PRIEVIDZA,
MIKEL MIROSLAV, BISKUPICE, ŠUBERT JIŘÍ, GOTTWALDOV,
LICHVÁR MILAN ing., MICHALOVCE, ZEMANOVÁ EVA ing.,
MICHALOVCE, PROCHÁZKA BOHUMIL ing., MICHALOVCE,
GAŠKO PAVOL ing., MICHALOVCE

(54) Modifikující komponent

1

Vynález sa týka použitia derivátov trimetylolmetánu ako modifikujúceho komponentu, konkrétne ako dezodorantu, aktivátoru, plniva, poprípade i flegmatizátoru, pri výrobe a/alebo aplikácii nadúvadla, na báze 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu.

Z odbornej literatúry je dobre známe použitie etylénglykolu, alebo glycerínu ako dezodoračných a aktivujúcich komponentov pri ľahčení pomocou nadúvadiel na báze 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu (A. A. Berlin, F. R. Šutov: Chimija i tehnologija gazonapolnených vysokopolimerov. Izdat. Nauka, Moskva, 1980; J. Šimoník, J. Balúsek: Plastikářský bulletin, VÚGPT, Gottwaldov, březen-duben, 1977, str. 55). V prípade, že sú tieto polyoly jedným z komponentov nadúvadiel uvedeného typu, môže dôjsť pri skladovaní k rozvrstveniu zmesi vplyvom stečenia kvapalných podielov. Ďalšou nevýhodou je tiež možnosť navlhčavania zmesi tohoto typu, čo vadí v prípade, kedy je požadovaný čo najmenší obsah vody v ľahčennom systéme.

Uvedené nedostatky odstraňuje tento vynález, podľa ktorého je ako modifikujúceho komponentu pri výrobe a/alebo aplikácii nadúvadla na báze 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, použité

2

derivátov trimetylolmetánu, s výhodou 1,1,1-trimetylolpropánu, bis(1,1-dimetylolpropyl)dimetyléteru, pentaerytritu, dipentaerytritu, alebo ich zmesi.

Výhodou aplikácie podľa tohto vynálezu je zamedzenie rozvrstvovania a navlhavosti rezultujúcich zmesí. V zmysle tohto vynálezu môžu byť využité niektoré odpady z výroby derivátov trimetylolmetánu (napríklad sirupy z výroby pentaerytritu, destilačné zvyšky z výroby 1,1,1-trimetylolpropánu a pod.), teda postupom podľa tohto vynálezu je možné prispieť k zvýšeniu ekonomickej efektívnosti týchto výrob. Aplikácia predmetných derivátov ďalej výrazne zvyšuje stálosť 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu v gumárenskej zmesi pri jeho zapracovávaní do nej pred vlastným ľahčením, teda znižuje spotrebu aktívneho komponenta v procese ľahčenia. V tomto zmysle najmä aplikácia 1,1,1-trimetylolpropánu, alebo bis(1,1-dimetylolpropyl)dimetyléteru značne zlepšuje užitkové vlastnosti nadúvadla, včítane jeho bezpečnosti pri manipulácii, doprave a skladovaní.

1,1,1-Trimetylolpropán a bis(1,1-dimetylolpropyl)dimetyléter môžu figurovať ako dezodoranty, aktivátory a flegmatizátory. Pentaerytrit a dipentaerytrit, respektíve vyššie étery odvodené od pentaerytritu figuru-

jú pri nadúvaní 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánom predovšetkým ako aktivátory s dezodoračným účinkom a sú vhodné hlavne ako aditíva pri aplikácii nadúvadla, a je potrebné upozorniť, že ich prítomnosť v nadúvadle z hľadiska bezpečnosti pri skladovaní nie je príliš výhodná.

Podľa vynálezu je možné aplikovať široké rozmedzie množstva aspoň jedného derivátu trimetylolmetánu ako modifikujúceho komponentu, ktoré sa väčšinou pohybuje od 0,1 do 35,0 hmot., s výhodou od 3,6 do 26,4 % hmot. na celkovú hmotnosť nadúvadla.

Použitie derivátov trimetylolmetánu v zmysle tohto vynálezu nebolo doposiaľ v literatúre popísané a je dokumentované nasledujúcimi príkladmi.

Príklad 1

Z technického 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu s obsahom 2,6 % hmot. 1,3,5-trinitrózo-1,3,5-triazacyklohexánu a 1,4 % hmot. vody, ďalej z pentaerytritu s obsahom 12,1 % hmot. dipentaerytritu a polypropylénového oleja so strednou molekulovou hmotnosťou 800, sa v hnetiči pripraví zmes so zložením (v % hmot.): 62,4 % 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, 1,7 % 1,3,5-trinitrózo-1,3,5-triazacyklohexánu, 0,9 % vody, 3,6 percenta dipentaerytritu, 26,4 % pentaerytritu a 5,0 % polypropylénového oleja. Táto zmes je sypká a svoju konzistenciu si zachováva i po 6-mesačnom skladovaní pri teplote 22 až 24 °C.

Teplná stálosť sa posudzuje na základe izotermicky špecifikovaných indukčných period vzbuchu (τ) pre teplotné rozmedzie 190 až 220 °C a z nich vypočítaných energií vzbuchu (E). Ďalej sú uvedené hodnoty E a extrapolované hodnoty indukčných period pre 100 °C (τ_{100}):

— samotná zmes:

$$E = 28,31 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\tau_{100} = 154,7 \text{ s}$$

— v zmesi s komponentmi gumárenskej zmesi:

$$E = 40,39 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\tau_{100} = 320,0 \text{ s}$$

— pre východzí 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktán:

$$E = 45,33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\tau_{100} = 744,1 \text{ s}$$

— v zmesi s komponentmi gumárenskej zmesi:

$$E = 37,99 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\tau_{100} = 210,7 \text{ s}$$

Príklad 2

Z 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu ako v príklade 1, tetraboritanu sodného a 1,1,1-trimetylolpropánu je v hnetiči pripravená zmes so zložením (% hmot.): 62,4 % 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, 1,7 % 1,3,5-trinitrózo-1,3,5-triazacyklohexánu, 7,03 percenta vody, 6,87 % bezvodého tetraboritanu sodného a 22 % 1,1,1-trimetylolpropánu. Rezultujúca zmes je sypká (nepráší) a svoju konzistenciu si zachováva aj po 6-mesačnom skladovaní pri teplote 22 až 24 °C. Stabilitné charakteristiky, stanovené ako v príklade 1, sú:

— samotná zmes:

$$E = 41,06 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\tau_{100} = 793,0 \text{ s}$$

— v zmesi s komponentmi gumárenskej zmesi:

$$E = 60,25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\tau_{100} = 2448,3 \text{ s}$$

Stanovené hodnoty ukazujú na vysoké zvýšenie stability nadúvadla v gumárenskej zmesi.

Príklad 3

Z 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu ako v príklade 1, vodnerozpustného močovinoformaldehydového kondenzátu (príprava podľa čs. autorského osvedčenia č. 227 901 = PV 5540-79) a 1,1,1-trimetylolpropánu je v hnetiči pripravená zmes so zložením (% hmot.): 62,4 % 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, 1,7 % 1,3,5-trinitrózo-1,3,5-triazacyklohexánu, 1,5 % vody, 19,4 % vodnerozpustného močovinoformaldehydového kondenzátu a 15 % 1,1,1-trimetylolpropánu. Zmes je dobre sypká (nepráší) a svoju konzistenciu si zachováva aj po 6-mesačnom skladovaní pri teplote 22 až 24 °C. Stabilitné charakteristiky, stanovené ako v príklade 1, sú:

$$E = 43,49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\tau_{100} = 567,9 \text{ s}$$

— v zmesi s komponentmi gumárenskej zmesi:

$$E = 63,46 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\tau_{100} = 2184,4 \text{ s}$$

Príklad 4

Podobne ako v príkladoch 1 a 3 je pripravená zmes so zložením (% hmot.): 62,4 percenta 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, 1,7 % 1,3,5-trinitrózo-

-1,3,5-triazacyklohexánu, 1,4 % vody, 19,5 % pentaerytritu a 15 % 1,1,1-trimetylolpropánu. Zmes je dobre sypká a svoju konzistenciu si zachováva aj po 6-mesačnom skladovaní pri teplote 22 až 24 °C. Stabilné charakteristiky, stanovené ako v príklade 1, sú:

— samotná zmes:

$$E = 33,88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Tau}_{100} = 277,1 \text{ s}$$

— v zmesi s komponentmi gumárenskej zmesi:

$$E = 52,15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Tau}_{100} = 762,6 \text{ s}$$

Stanovené hodnoty ukazujú vysoký aktívny účinok prítomných polyolov na aktívny komponent zmesi.

Príklad 5

Z 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu ako v príklade 1, destilačných zvyškov po izolácii 1,1,1-trimetylpropánu zo surového produktu, ktoré obsahujú 84,2 % hmot. bis(1,1-dimetylolpropyl)dimetyléteru, a gumárenského kaolínu je v hnetiči pripravená zmes so zložením (% hmot.): 76,8 % 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, 2,08 % 1,3,5-trinitrózo-1,3,5-triazacyklohexánu, 1,62 % destilačných zvyškov, t. j. 8,42 % bis(1,1-dimetylolpropyl)dimetyléteru. Zmes je sypká (nepráši) a svoju konzistenciu zachováva aj po 6-mesačnom skladovaní pri teplote 22 až 24 °C. Stabilné charakteristiky, stanovené ako v príklade 1, sú:

— samotná zmes:

$$E = 51,20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Tau}_{100} = 831,0 \text{ s}$$

Výsledky ukazuje tabuľka:

Nadúvadlo	$M_{\min}$ (Nm)	$M_{\max}$ (Nm)	t_{bl} (s)	t_{v90} (s)	t_A (s)
Chempor PC-65	6,6	20,0	320	780	230
Zmes podľa príkladu 1	5,9	18,9	282	780	220
Zmes podľa príkladu 2	6,7	22,0	238	750	165
Zmes podľa príkladu 3	5,7	19,0	330	867	240
Zmes podľa príkladu 4	5,1	19,5	236	820	160

kde $M_{\min}$ je minimálny krútiaci moment
 $M_{\max}$ je maximálny krútiaci moment
 t_{bl} je spracovateľská bezpečnosť
 t_{v90} je doba optimálnej vulkanizácie
 t_A je doba počiatku uvoľňovania plynov (rozkladu zmesi)

V nadúvadle podľa príkladu 2 sa nega-

— v zmesi s komponentmi gumárenskej zmesi:

$$E = 68,60 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Tau}_{100} = 1896,3 \text{ s}$$

Príklad 6

Pri výrobe zmesi sa postupuje ako v príklade 5, ale s tým rozdielom, že sa nepriemieša kaolín. Rezultuje zmes so zložením (% hmot.): 90,55 % 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, 2,45 % 1,3,5-trinitrózo-1,3,5-triazacyklohexánu, 1,5 % destilačných zvyškov, t. j. 4,63 % bis(1,1-dimetylolpropyl)dimetyléteru. Zmes je sypká (nepráši) a svoju konzistenciu nemení ani po 6-mesačnom skladovaní pri teplote 22 až 24 °C. Stabilné charakteristiky, stanovené ako v príklade 1, sú:

— samotná zmes:

$$E = 46,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Tau}_{100} = 832,8 \text{ s}$$

— v zmesi s komponentmi gumárenskej zmesi:

$$E = 51,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{Tau}_{100} = 1642,0 \text{ s}$$

Príklad 7

Vplyv nadúvadla podľa príkladov 1, 2, 3 a 4 na vulkanizačný systém gumárenskej zmesi je sledovaný vo vzťahu ku komerčnému nadúvadlu Chemor PC-65 (obsahuje 65 % hmot. 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu, 20,5 % hmot. komplexu metylmočoviny s močovinou, resp. s metylénbismočovinou a 14,5 % hmot. vody) ako štandardu pre teplotu vulkanizácie 155 °C pomocou rheometru „Cone Rheometer“ typ 100.

tívne prejavuje prítomnosť tetraboritanu sodného na daný vulkanizačný systém. Na zmesi podľa príkladu 4 je badateľný vysoký aktivujúci vplyv polyolov obsiahnutých v nadúvadle. Zmesi podľa príkladu 1, 2, 3 a 4 sa lepšie zamiešavajú do gumárenskej zmesi ako Chempor PC-65 a vykazujú zrovnateľné účinky s Chemporom PC-65.

PREDMET VYNÁLEZU

Použitie derivátov trimetylolmetánu, s výhodou 1,1,1-trimetylolpropánu, bis[1,1-dimetylolpropyl]dimetyléteru, pentaerytritu, dipentaerytritu alebo ich zmesí, ako modifi-

kujúceho komponentu pri výrobe a/alebo aplikácii nadúvadla na báze 1,5-endometylén-3,7-dinitrózo-1,3,5,7-tetraazacyklooktánu.